КИНЕТИКА ВОССТАНОВЛЕНИЯ ПАРАМОЛИБДАТА АММОНИЯ ВОДОРОДОМ ИЗ ЭЛЕКТРОЛИЗЁРА ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ФТОРА

Т.И. Гузеева

Томский политехнический университет
E-mail: guzeeva@phtd.tpu.edu.ru

Представлены экспериментальные данные исследования кинетики восстановления парамолибдата аммония водородом, содержащим фтороводород, в зависимости от температуры и концентрации HF, определена энергии активации и лимитирующая стадии процесса.

Введение

Роль тугоплавких металлов трудно переоценить по важности и широте использования их в современной технике. Совершенствование технологии этих металлов связано с развитием газофторидной металлургии. Известно, что получение тугоплавких металлов методом восстановления высших галогенидов, в частности, фторидов тугоплавких металлов в газовой фазе водородом, имеет целый ряд преимуществ перед традиционной порошковой металлургией [1]. Эти преимущества заключаются в универсальности данной технологии, позволяющей получать порошки, пленки и компактные изделия из тугоплавких металлов, варьируя условия газофторидного восстановления, причем температуры формирования компактных изделий на 1500...3000 °С ниже температур плавления Mo, W и Re, соответственно. Одним из достоинств газофторидной схемы является возможность создания малостадийной схемы переработки концентратов и металлических отходов тугоплавких металлов в рамках разрабатываемой технологии.

При разработке газофторидной технологии получения изделий из тугоплавких металлов, включающей стадии: восстановление аммонийных солей Mo, W и Re водородом; получение гексафторидов этих металлов; восстановление гексафторидов Mo, W и Re водородом – предлагается на стадиях восстановления солей, оксидов и гексафторидов соответствующих металлов использовать водород из электролизера для производства фтора. Обычно – водород, образующийся в катодном пространстве электролизера для производства фтора и содержащий H_2 – 91...93; HF – 5...8 об. %; инертные примеси – остальное, после очистки от HF сжигается.

При получении изделий из тугоплавких металлов методом порошковой металлургии к исходным порошкам предъявляются высокие требования по их чистоте и дисперсности. Наличие в водороде 4...8 % об. паров воды приводит к увеличению крупности порошка и делает его непригодным для прессования изделий. Поэтому обычно восстановление аммонийных солей Mo, W и Re проводят водородом, осушенным до точки росы (–40)...(–50) °С [2, 3].

Весьма вероятно, что присутствие HF в водороде может привести к образованию крупнодисперсной фракции и загрязнению Mo фтором. Однако, при последующем фторировании порошков Mo, W и Re элементным фтором дисперсный состав порошка не является определяющим параметром, а наличие фтора не только нивелируется, но и может оказать благоприятное воздействие на процесс. Фтор, содержащийся в порошке молибдена, в хемосорбированном состоянии или в виде соединений способствует плавному развитию процесса фторирования и устраняет локальные перегревы порошка металла, его спекание.

Не смотря на большое количество работ, в том числе и монографий [2, 3], в литературе отсутствуют данные по использованию в качестве восстановителя солей, оксидов и фторидов Mo, W и Re водорода из электролизера по производству фтора, и, соответственно, не рассматривались вопросы, посвященные физико-химическим основам этого процесса: термодинамики и кинетики.

Методами дериватографического, ИК-спектрометрического и рентгенофазового анализа был исследован механизм восстановления парамолибдата аммония (ПМА) водородом из фторного электролизера [4].

Кинетические исследования наряду с получением параметров, необходимых для последующего расчета и проектирования аппаратуры, организации технологического процесса также дают косвенное представление о механизме реакции.

Экспериментальная часть

Для исследования кинетики восстановления использовали ПМА, полученный перекристаллизацией из аммиачного раствора стандартного реактива молибдата аммония (МА) квалификации "чда" ГОСТ 3765-53 с содержанием основного компонента 99,8 % мас.; водород "хч"; аргон "чда"; фтороводород безводный "хч". Водород из электролизера для производства фтора моделировали смешением H_2 и HF при заданных соотношениях.

Эксперименты проводили на установке с непрерывной регистрацией изменения массы навески, схема которой изображена на рис. 1.

Установка представляет собой вертикальный реактор с электрообогревом – 2, устройством регистрации изменения веса, состоящим из чашечки – 1, куда помещался исследуемый образец ПМА, подвеса, плунжера и индукционной катушки – 7, соединенной с регистрирующим прибором с дифференциально-трансформаторной схемой КСД-2 – 14.

Установка снабжена узлом дозирования газов, состоящего из баллонов с аргоном – 3 и водородом – 4, ротаметра – 5, обогреваемой емкости с HF – 6 и реометра – 11, а также узлом поглощения отходящих газов, включающего поглотительные колонки с $CaCl_2$ – 8 и KOH – 9 и колонку с химпоглотителем – 10 для улавливания HF. Измерение и регулирование температуры в реакторе и емкости с HF осуществлялось потенциометром КСП-4 – 13.

Исследуемый образец ПМА взвешивали и помещали в чашечку, а затем опускали в предварительно разогретый реактор, который после этого герметизировали и продували аргоном для удаления кислорода. При этом температура в реакторе заметно падала.

После продувки в узел смешения – 12 подавали смесь водорода и фтороводорода. Концентрацию HF в водороде устанавливали 5; 7,5; 10 % об. и регулировали температурой баллона с HF в пределах 20...45 °С и напускным вентилем. Об окончании реакции судили по установившемуся постоянству веса.

Конечные продукты реакции восстановления ПМА идентифицировали рентгенофазовым и ИК-спектрометрическим методами. Фтор-ион в продуктах восстановления анализировали химическим методом, а фтор и кислород определяли нейтронно-активационным анализом.

Обсуждение результатов

Исследование кинетики восстановления ПМА водородом с HF проводили в диапазоне температур 350...600 °С с содержанием HF в водороде 5; 7,5; 10 % об. Кинетические зависимости степени превращения ПМА от температуры и концентрации HF и результаты математической обработки полученных данных по уравнению Яндера приведены на рис. 2, 3.

Как видно из рис. 2, повышение температуры от 350 до 600 °С приводит к увеличению скорости превращения в рассматриваемом интервале концентраций HF в газе. Установлено, что увеличение содержания HF в водороде уменьшает абсолютный прирост степени превращения при постоянных значениях температуры и времени. Так, при температуре 500 °С и времени контакта водорода с ПМА, равном 40 мин, степень превращения для содержания HF в газе 5 % об. составила 0,81 доли, а при содержании HF 7,5 и 10 % об. (при прочих равных условиях) – 0,75 и 0,71 долей, соответственно. Подобная зависимость характерна для других временных срезов.

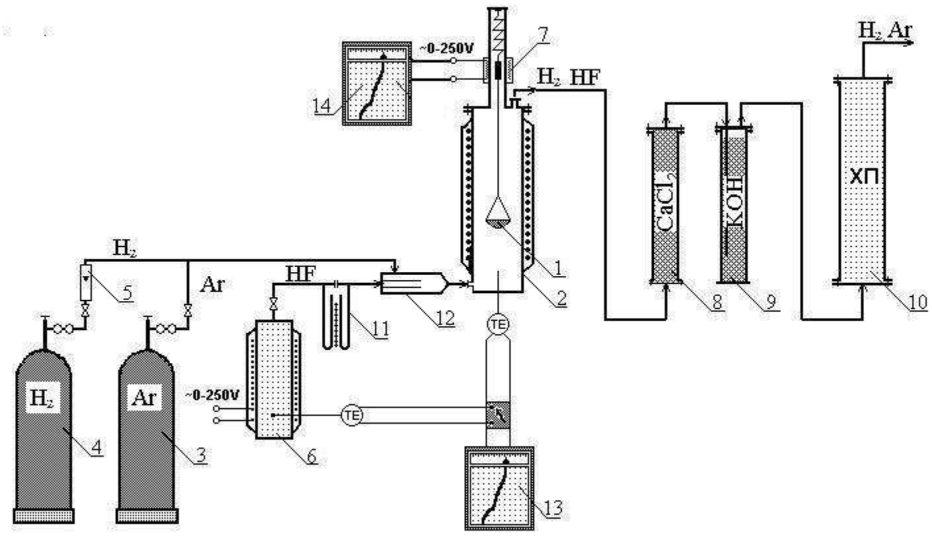
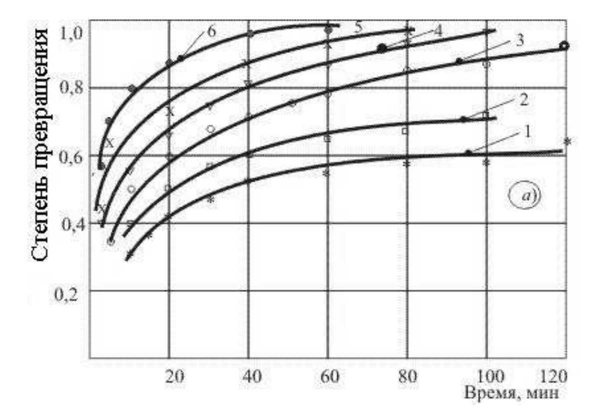


Рис. 1. *Схема лабораторной установки для исследования кинетики восстановления ПМА водородом с фтороводородом*

Столь значительное уменьшение степени реагирования может быть объяснено разбавлением водорода инертным газом, в качестве которого, в данном случае, выступает фтороводород, образованием оксифторидов молибдена и превалирующим воздействием диффузионных процессов на ход взаимодействия.



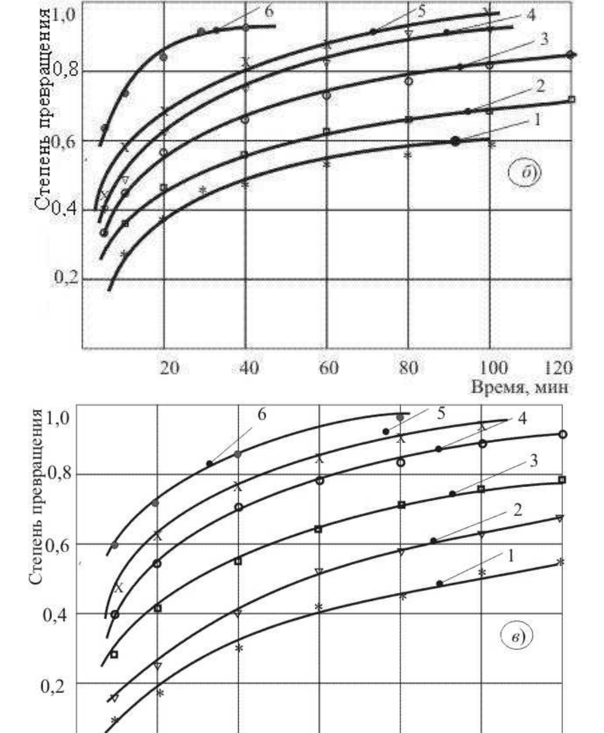


Рис. 2. *Зависимость степени превращения ПМА водородом от времени и температуры. Концентрация HF в водороде: а) 5; б) 7,5; в) 10 % об. Температура: 1) 350; 2) 400; 3) 450; 4) 500; 5) 550; 6) 600 °С*

С другой стороны, эту зависимость можно объяснить исходя из представлений о связи электрических свойств твердого вещества и свойств адсорбированного на нем газа, получивших широкое развитие в электронной теории адсорбции и катализа [5]. Как известно [6], концентрация свободных электронов имеет определяющее значение при зарождении и росте начальных центров реакции. Адсорбция HF – акцептора электронов может приводить к снижению скорости образования начальных центров, а, следовательно, к общему снижению скорости разложения и восстановления ПМА, в то время как водород – донор электронов – способен увеличивать скорость образования начальных центров разложения и скорость реакции восстановления.

Характерной особенностью взаимодействия водорода с ПМА является максимальная скорость протекания процесса в начальный отрезок времени, затем замедление процесса. Такой вид кинетических кривых (рис. 2) можно объяснить протеканием нескольких параллельных процессов, а именно: термическим разложением ПМА и образованием фазы MoO_3; восстановлением MoO_3 до MoO_2; дальнейшей потерей кислорода и появлением фазы Mo.

Анализ конечных продуктов восстановления на содержание кислорода и фтора, показал, что они содержат значительные количества кислорода и фтора, причем при увеличении температуры процесса происходит уменьшение содержания кислорода. Так при температуре восстановления 350 °С и концентрации HF 5 % об. в продуктах реакции содержится кислорода и фтора 32,0 и 2,8 % мас., соответственно, а при 600 °С при тех же условиях по 1,5 % каждого элемента. Однако полного удаления кислорода не происходит.

Аналогичная зависимость имеет место для фтора: содержание фтора в продуктах реакции возрастает пропорционально содержанию HF в водороде. Увеличение содержания фтора в продуктах реакции может быть объяснено взаимодействием HF с образовавшимися в процессе восстановления оксидами молибдена нестехиометрического состава или же хемосорбцией без образования собственной фазы.

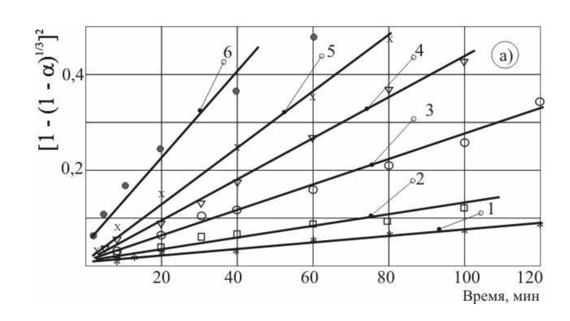
Удаление фтора и кислорода из образцов происходило при нагревании полученного порошка Mo в токе чистого осушенного водорода с точкой росы – 45 °С в интервале температур 800...950 °С в течение 2-х ч. Остаточное содержание примесей кислорода и фтора в молибдене не превышало для фтора $3\cdot10^{-3}$, для кислорода – $4\cdot10^{-2}$ мас. %.

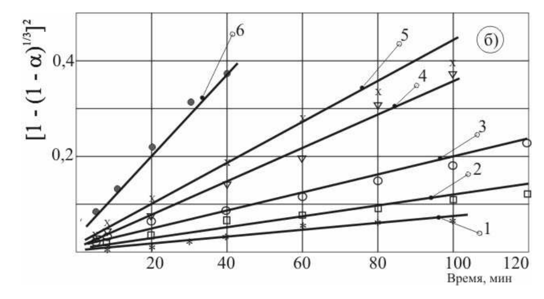
Рентгенофазовым анализом установлено отсутствие фазы оксифторидов молибдена в продуктах реакции, что, однако, не исключает их наличия в последних в количестве менее 5 % мас., т.е. за границей чувствительности метода РФА.

Математическая обработка кинетических данных по уравнению Яндера, характеризующему протекание процессов во внешнедиффузионной области,

$$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2 = k_t\tau$$

показала, что процесс восстановления ПМА в интервале температур 350...600 °С удовлетворительно описывается вышеприведенным уравнением для α = 0,05...0,80 для всего интервала концентраций фтороводорода в водороде, рис. 3. Линеаризация экспериментальных данных в координатах уравнения Яндера говорит о соответствии механизма процесса выбранной физической модели.





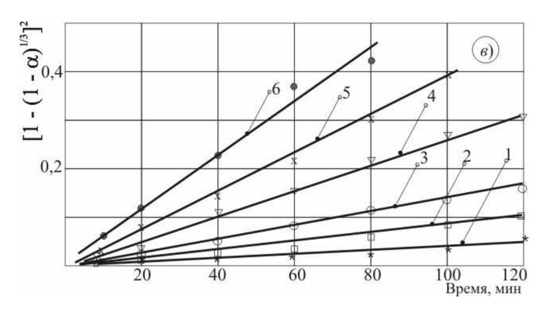


Рис. 3. *Математическая обработка кинетических данных по восстановлению ПМА водородом с фтороводородом по уравнению Яндера. Концентрация HF в водороде, % об.: а) 5; б) 7,5; в) 10. Температура: 1) 350; 2) 400; 3) 450; 4) 500; 5) 550; 6) 600 °C*

Кажущаяся энергия активации процесса восстановления ПМА водородом найденная из графика аррениусовской зависимости $\ln k = f(1000/T)$, рис. 4, составляет 46,1±1,4 кДж/моль и характеризует протекание процесса во внешнедиффузионной области, т.е. лимитирующей стадией является диффузия водорода через слой продукта [6].

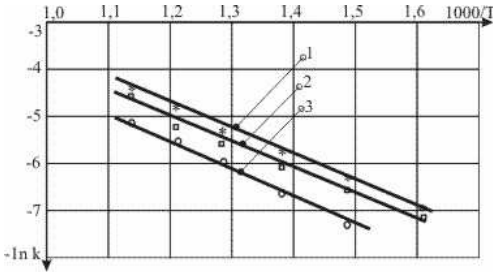


Рис. 4. *Зависимость константы скорости реакции восстановления ПМА водородом с фтороводородом от температуры. Концентрация HF в водороде, % об.: 1) 5; 2) 7,5; 3) 10*

Константа скорости химической реакции взаимосвязана с температурой и энергией активации; предэкспоненциальный множитель определяется по уравнению Аррениуса по известной методике, как отрезок ординаты на графике зависимости $\ln k=f(1000/T)$

$$k = k_0 \cdot e^{-E/RT}.$$

При определении кинетических параметров для водорода с различным содержанием фтороводорода k_0 будет иметь три различных значения. Из графика зависимости $k_0=f(C_{HF})$, вывели уравнение:

$$\ln k_0 = y_0 - aC_{HF} = 2,5 - 0,09C_{HF},$$

где C_{HF} – содержание фтороводорода в водороде, или

$$k_0 = e^{2,5-0,09C_{HF}}.$$

Таким образом, полное кинетическое уравнение для процесса восстановления ПМА водородом из электролизера для производства фтора в зависимости от концентрации HF можно представить в следующем виде:

$$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2 = \tau \cdot k \cdot e^{-E/RT},$$

или $[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2 = \tau \cdot (e^{2,5-0,09C_{HF}}) \cdot e^{-E/RT}$. (1)

Решая ур. (1) относительно степени превращения, получим уравнение зависимости степени превращения ПМА при различных температурах и содержаниях HF в водороде:

$$\alpha = 1-[1-\tau^{0,5} \cdot e^{-(2,5-0,09C_{HF})\cdot E/RT}]^3. \quad (2)$$

Расчет степени превращения ПМА водородом с HF при различных параметрах ведения процесса по ур. (2) показал удовлетворительную сходимость экспериментальных и расчетных данных. Ошибка не превышала ±10 % отн. Следовательно, ур. (2) может быть использовано для расчета степени превращения ПМА для исследованного интервала температур и концентраций HF в водороде.

Полученные значения кажущейся энергии активации отличаются от значений, приведенных в работе [7]. По литературным данным процесс восстановления ПМА – MoO_3 до молибдена водородом протекает в кинетической области: восстановление MoO_3 до MoO_2 (энергия активации – 73,7 кДж/моль [7]) и восстановление MoO_2 до Mo (энергия активации – 114,8 кДж/моль [7]). Это отличие может быть объяснено разными условиями проведения процесса, в том числе и использованием для восстановления в одном случае чистого сухого водорода [7], в другом водорода, содержащего фтороводород.

Выводы

Кинетическими исследованиями установлено, что скорость процесса уменьшается с увеличением концентрации фтороводорода от 5 до 10 % об. Определены значения кажущейся энергии активации и установлено, что процесс восстановления ПМА водородом, содержащим фтороводород, протекает во внешнедиффузионной области и лимитируется диффузией водорода через слой продукта. Выведено кинетическое уравнение для расчета степени превращения ПМА в исследованном интервале температур и концентраций HF.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Королев Ю.М., Столяров В.И. Восстановление фторидов тугоплавких металлов водородом. — М.: Металлургия, 1985. — С. 67–75.
2. Зеликман А.Н., Крейн О.Н., Самсонов Г.В. Металлургия редких металлов — М.: Металлургия, 1978. — С. 102–156.
3. Зеликман А.Н., Меерсон Г.А. Металлургия редких металлов. — М.: Металлургия, 1973. — С. 154–160.
4. Гузеева Т.И., Красильников В.А, Андреев Г.Г., Левшанов А.С., Ворошилов Ф.А., Макаров Ф.В. Восстановление парамолибдата аммония водородом из фторного электролизёра // Известия Томского политехнического университета. — 2004. — Т. 307. — № 2. — С. 108–113.
5. Болдырев В.В. Методы изучения кинетики термического разложения. — Томск: Изд-во Томского университета, 1958. — С. 48–53.
6. Барре П. Кинетика гетерогенных процессов. Пер. с франц. Н.З. Ляхова / Под ред. В.В. Болдырева. — М.: Мир, 1970. — 400 с.
7. Хабаши Ф. Основы прикладной металлургии: в 2-х томах. Т. 1. Пер. с англ. Л.Г. Титова / Под ред. Н.В. Гудимы. — М.: Мир, 1975. — 229 с.

УДК 669.28:54